



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 12 442 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/00
B 28 B 1/26
B 28 B 7/34

⑳ Aktenzeichen: 197 12 442.9
㉔ Anmeldetag: 25. 3. 97
㉕ Offenlegungstag: 1. 10. 98

DE 197 12 442 A 1

㉑ **Anmelder:**
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 76133
Karlsruhe, DE

㉒ **Erfinder:**
Bauer, Werner, Dr., 76344
Eggenstein-Leopoldshafen, DE; Ritzhaupt-Kleissl,
Hans-Joachim, Dr., 69190 Walldorf, DE; Haußelt,
Jürgen, Prof. Dr., 76726 Germersheim, DE

⑤6 **Entgegenhaltungen:**
DE 43 10 068 C1
US 52 17 664
US 49 37 214
EP 04 74 346 A2

DE-Z.: F.Näher, E.Bayer: "Herstellung von Mikrostrukturkörpern aus Keramik", Keramische Zeitschrift, 44.Jg., Nr.10, 1992, 677-681;
DE-Z.: R.Knitter u.a.: Herstellung keramischer Mikrostrukturen", cfi/Ber. DKG 71 (1994), No.9, S.549-556;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 **Verfahren zur Herstellung von mikrostrukturierten keramischen Bauteilen**

⑤7 Aufgabe der Erfindung ist ein weiteres Verfahren vorzuschlagen, mit dessen Hilfe mikrostrukturierte Bauteile aus einer Keramik hergestellt werden können.
Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von mikrostrukturierten keramischen Bauteilen mit den S Schritten:
a) Herstellung eines fließfähigen Schlickers aus einem Keramikpulver,
b) Herstellung einer Wachsform, in der eine Negativform des mikrostrukturierten Bauteils ausgeformt ist,
c) Einfüllen des Schlickers in die Wachsform,
d) Zentrifugieren der Wachsform mit dem Schlicker,
e) Trocknen des Schlickers in der Wachsform zu einem Grünkörper, wobei die Wachsform durch Schmelzen entfernt wird,
f) Sintern des Grünkörpers.

DE 197 12 442 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mikrostrukturierten keramischen Bauteilen gemäß dem ersten Patentanspruch.

Aus F. Nöker und E. Bayer: "Herstellung von Mikrostrukturkörpern aus Keramik", *Keramische Zeitschrift* 44 (1992) [10] 677-681 ist es bekannt, mikrostrukturierte keramische Bauteile herzustellen, indem mit Hilfe des sogenannten LIGA-Verfahrens eine Kunststoffform hergestellt und durch Schlickergießen mit einer keramischen Masse befüllt wird. Eine vollständige Befüllung der Form wird durch Anwendung von Druck erreicht. Die Kunststoffform wird nach dem Trocknen zu einem Grünkörper ausgebrannt und der Grünkörper gesintert.

Ein solches Verfahren ist auch aus H.-J. Ritzhaupt-Kleissl, W. Bauer, E. Günther, J. Laubersheimer, J. Haußelt: "Development of ceramic microstructures", *Microsystem Technologies* 2 (1996) 130-134, Springer-Verlag 1996, bekannt. Als Material für die Kunststoffform wird das üblicherweise beim LIGA-Verfahren verwendete Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Nach Ansicht der Autoren ist die Co-Pyrolyse der PMMA-Form und des Grünkörpers kritisch, denn PMMA zersetzt sich exotherm unter Bildung von Blasen, bevor der Grünkörper eine ausreichende Härte erhält. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, daß zur Herstellung der Kunststoffform ein hoher Aufwand erforderlich ist.

Das Zentrifugieren von Schlickern in einer Form wird in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieben, u. a. in W. Huisman, T. Graule und L. J. Gauckler: "Alumina of High Reliability by Centrifugal Casting", *Journal of the European Ceramic Society* 15, (1995) 811-821. Bei dem Verfahren, das in dieser Veröffentlichung beschrieben wird, verwendet man eine Aluminiumform.

In "Formstoffe und Formverfahren" von E. Flemming und W. Tilch, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, Stuttgart (1993) wird auf den Seiten 384-397 das Feingießen beschrieben. Beim Feingießen wird ein Modell des gewünschten Bauteils aus Wachs hergestellt und mit einem Keramikgrundstoff umkleidet. Der Keramikgrundstoff wird zu einer porösen Keramik gebrannt. Das Wachs wird zuvor bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen geschmolzen. Die Keramikform kann anschließend beispielsweise mit einem flüssigen Metall gefüllt werden.

In der Veröffentlichung von J. Buckley: "No-draft slip-casting with low CTE materials", *Advanced structural ceramics*, Ceramic Technology International 1996 ed. by Ian Birkby, Sterling Publications London 1996, S. 46-47 ist zur Herstellung von gesinterten Körpern ein Schlickergußverfahren beschrieben, bei dem u. a. eine verlorene Form aus Wachs eingesetzt wird. Die Wachsform wird verwendet, um daraus eine Gipsform mit der Negativstruktur der Wachsform herzustellen, mit deren Hilfe der Grünkörper durch anschließendes Trocknen hergestellt wird. Der Grünkörper wird zusammen mit der Gipsform gesintert. Das Verfahren ähnelt dem Feingießen, wobei jedoch anstelle des Metalls ein Schlickerguß eingesetzt wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß bei den bekannten Zentrifugierverfahren für Schlicker Formen eingesetzt werden, die sich entweder schlecht mikrostrukturieren lassen wie z. B. Gips formen oder deren Mikrostrukturierung noch aufwendiger ist als die Herstellung von PMMA-Formen nach dem LIGA-Verfahren; dies gilt insbesondere für Formen aus Aluminium. In den Fällen, in denen Wachsformen eingesetzt wurden, handelt es sich um die Positivform der gewünschten Bauteile; die Positivform muß zuvor noch in die Negativform umgesetzt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren vorzuschlagen, mit dessen Hilfe mikrostrukturierte Bauteile aus einer Keramik hergestellt werden können, wobei jedoch die Form zur Herstellung der Keramik wesentlich einfacher hergestellt werden kann als bei den bekannten Verfahren. Die Form soll die Negativform des gewünschten Bauteils und somit ohne weitere Abformung einsetzbar sein.

Die Aufgabe wird durch das im ersten Patentanspruch beschriebene Verfahren gelöst. In den weiteren Patentansprüchen sind bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens angegeben.

Erfindungsgemäß wird zuerst in an sich bekannter Weise aus einem Keramikpulver ein fließfähiger Schlicker hergestellt. Als Keramikpulver eignen sich insbesondere Zirkondioxid, Siliciumnitrid, Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) oder Aluminiumoxid. Zur Herstellung des Schlickers wird beispielsweise ein Dispergierungsmittel in Wasser gelöst und anschließend unter intensivem Rühren das Keramikpulver in der Lösung suspendiert. Anschließend wird dann ein Bind-
20 zugefügt.

Der Schlicker wird in eine Wachsform gegossen. Als Wachs eignen sich insbesondere Spritzgußwachs, etwa mit einem Schmelzpunkt von ca. 50° bis 100°C. Aus dem Wachs wird die mikrostrukturierte Wachsform vorzugsweise hergestellt, indem das Wachs in eine mikrostrukturierte Siliconkautschukform gegossen wird. Da zwischen Wachs und Siliconkautschuk kaum Adhäsionskräfte auftreten, ist ein zerstörungsfreies Trennen und Wiederverwenden der Gußform unproblematisch realisierbar.

Alternativ kann die Wachsform im Spritzgußverfahren oder mit Hilfe einer Metallform hergestellt werden.

Bei der Gestaltung der Wachsform hat es sich bewährt, einen Napf zu gießen, dessen Boden mit dem gewünschten Design strukturiert ist. Die Seitenwände dieses Napfes sollen ausreichend hoch dimensioniert sein, um das benötigte Schlickervolumen aufnehmen zu können. Durch die Verwendung einer Napfform wird berücksichtigt, daß das Wachs in der Regel ein niedrigeres spezifisches Gewicht als der Schlicker besitzt und damit während des Zentrifugierens sehr starken Auftriebskräften unterliegt. Wachsformen ohne Seitenrand müssen daher fest am Boden fixiert sein, um eine Aufschwimmen während des Zentrifugierens zu vermeiden. Dabei hat es sich aber gezeigt, daß es beim Lösen von befestigten Formen leicht zur Beschädigung des empfindlichen Grünkörpers kommt. Die Napfform verhindert dagegen ein Aufschwimmen und bietet zusätzlich dem Grünkörper Schutz während der nachfolgenden Trocknungsschritte.

Die Wachsform kann durch eine halbautomatische Fertigung hergestellt werden. Hierfür wird ein Wachsinjektor verwendet, der das Temperieren des Wachses, das Evakuieren der Form und das Einspritzen der Wachsschmelze ermöglicht. Auch hierbei werden Formteile aus Siliconkautschuk eingesetzt. Das Einspritzen des Wachses erfolgt beispielsweise bei einer Wachs-temperatur von ca. 80°C und einem Druck von ca. 0,15 MPa. Eine vollständige Formfüllung wird erreicht, wenn man die Siliconform zuvor etwa auf 80°C temperiert.

Die mit dem Schlicker befüllte Wachsform wird anschließend zentrifugiert. Die Zentrifugation kann in einer der im Stand der Technik beschriebenen Vorrichtung, etwa bei einer Umdrehungszahl von 4000 s⁻¹ erfolgen. Geeignet sind insbesondere Laborzentrifugen mit einem Schwenkbech-
65 rotor. Die Zentrifugationszeit beträgt meist 5 bis 60 min; die Temperatur kann dabei bei ca. 20°C gehalten werden.

Nach dem Stillstand des Rotors wird die überstehende Flüssigkeit dekantiert und die Wachsform mit dem Grünkörper in einen Trockenschrank gestellt.

Wegen der geringen Festigkeit des zentrifugierten Schlick-

kers kann zu diesem Zeitpunkt in der Regel noch keine Entformung erfolgen. Der Grünkörper muß in der Wachsform getrocknet werden. Die formschlüssige Verbindung von Keramik und Wachsform behindert dabei die Trocknungsschrumpfung und führt im Grünkörper zu Zugspannungen. Um eine Rißbildung zu vermeiden, ist eine Reduzierung der Trocknungsgeschwindigkeit vor allem im Anfangsstadium erforderlich.

Die Trocknung wird vorzugsweise in zwei Stufen durchgeführt:

- Im Klimaschrank bei 15°C, 90% relativer Feuchte und einer Dauer von ca. 2 Tagen;
- bei Umgebungsbedingungen: ca. 20°C, 40–60% relativer Feuchte und einer Dauer von ca. 1 Tag.

Mit abnehmendem Wassergehalt nimmt die Festigkeit des Grünkörpers zu. Daher wird durch einen hohen Trocknungsgrad die Rißbildung beim nachfolgenden Entformen reduziert.

Das Entformen der Wachsform erfolgt vorzugsweise in einem Trockenschrank, den man mit 30 K/h von Raumtemperatur bis maximal 150°C aufheizt und anschließend wieder abkühlen läßt. Durch die niedrige Aufheizgeschwindigkeit wird sichergestellt, daß die noch im Grünkörper vorhandene Feuchtigkeit langsam entweicht und nicht zur Rißbildung führt. Die Wachstformen mit dem Grünkörper können dabei auf einen Sockel aus Silikonkautschuk gestellt werden, unter dem sich die Wachsschmelze sammeln kann. Die Grünkörper sollen beim Ausschmelzen möglichst so liegen, daß das Wachs gleichmäßig aus dem mikrostrukturierten Bereich herausfließen kann.

Ein Teil des Wachses bleibt in den Vertiefungen der Struktur zurück oder wird von dem porösen Grünkörper aufgesaugt. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß sich auf diese Weise eine Wachsimprägnierung herstellen läßt, die eine mechanische Nachbearbeitung des Grünkörpers ermöglicht. Da die Kapillarkräfte mit abnehmenden Strukturabmessungen zunehmen, werden auch feinste Details durch Wachs aufgefüllt und ein vollständiges Abstützen der Struktur durch die Wachsschicht erreicht.

Eine mechanische Bearbeitung ist immer dann notwendig, wenn die gewünschten Strukturen nicht unmittelbar durch Abformen hergestellt werden können. Sollen beispielsweise durchgehende Düsenlöcher hergestellt werden, werden Wachstformen mit Mikrostrukturen in Form von beispielsweise säulen- oder pyramidenartigen Erhebungen eingesetzt. Um die Wahrscheinlichkeit von Trocknungsrissen zu reduzieren, wird ein Grünkörper hergestellt, der in diesem Fall nichtdurchgehende Vertiefungen aufweist. Er wird dann von seiner Rückseite her so lange abgeschliffen, bis die Düsenlöcher freigelegt sind. Beispielsweise konnten mittels Wachseinbettung profilierte Düsen mit freistehenden Stegen mit einem kleinsten Durchmesser von 20 µm und einer Höhe von bis zu 1 mm in ungesintertem Zustand mechanisch bearbeitet werden.

Nach dem Entformen sind im Grünkörper noch Schlickeradditive und Wachsreste enthalten, die vor dem eigentlichen Sinterprozeß pyrolytisch entfernt werden. Da exotherme Verbrennungsprozesse turbulent und unkontrolliert ablaufen, besteht die Gefahr, daß dabei die Mikrostrukturen zerstört werden. Bei der Pyrolyse soll daher bereits unterhalb der Zündtemperatur für eine weitgehende Zerstörung der organischen Bestandteile gesorgt werden. Die Pyrolyse beginnt ab ca. 150°C mit der Freisetzung der flüchtigen Bestandteile und ist bei ca. 600°C abgeschlossen. Dazwischen sind Haltezeiten etwa bei ca. 280°C vorteilhaft. Anschließend wird der Grünkörper bei Temperaturen von 1000° bis

2000°C gesintert.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

5 Beispiel 1: Herstellung einer Ladeelektrode aus Al₂O₃

29,7 g entionisiertes Wasser werden mit 1,0 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert. In diese Lösung läßt man 100 g Al₂O₃ (Alcoa A-16 SG) langsam einrieseln, wobei der 10 Rührer mit einer Geschwindigkeit von 350 s⁻¹ läuft. Die Suspension wird anschließend mindestens 30 min bei 1000 s⁻¹ weitergerührt, um die Pulveragglomerate aufzubrechen. Die Binderzugabe erfolgt aus einer vorbereiteten 10 Gew.-% Polyvinylalkohol(PVA)-Lösung mit einer Zuschlagsmenge von 2,5 g Lösung. Der komplette Schlicker wird 15 abschließend über Nacht durch Rühren bei 500 s⁻¹ homogenisiert.

Für die Abformung einer Ladeelektrode werden 10 g des homogenisierten Schlickers in die Wachsform gegeben. Als 20 Wachs wurde NYC-Wachs der Firma KERR verwendet. Die Mikrostruktur bestand aus parallelen, 20 mm langen Stegen mit einer Breite von 80 µm und einer Höhe von 320 µm. Da die Viskosität dieses Schlickers ausreichend niedrig ist, kann die in den Gräben eingeschlossene Luft beim Zentrifugieren schnell aufsteigen. Auf ein Evakuieren der befüllten 25 Form kann daher verzichtet werden. Die Abformung erfolgt unter den oben beschriebenen Zentrifugierbedingungen. Nach der Entnahme der Wachsform aus der Zentrifuge wird die überstehende Flüssigkeit abgeschüttet und der Grünkörper zum Trocknen in den Trockenschrank gestellt. 30

Die maximale Wachausschmelztemperatur beim Entformen beträgt mit diesem Wachs 100°C. Da der Grünkörper nachbearbeitet wird, soll das Bauteil während des Entformens zudem möglichst horizontal liegen, damit ausreichend 35 Wachs in den Gräben zurückbleibt. Durch die Wachsfüllung wird das Abbrechen erhabener Mikrostrukturen während der mechanischen Bearbeitung verhindert. Die mechanische Nachbearbeitung umfaßt das Planschleifen der Unterseite.

Die Wachspyrolyse erfolgte bei Temperaturen bis 600°C und das Sintern bei Temperaturen bis 1500°C. Dabei wird 40 mit 30 K/h auf 280°C aufgeheizt, wonach eine Haltezeit von 6 h vorgesehen wird. Danach wird mit 30 K/h auf 600°C und mit 1200 K/h auf 1500°C aufgeheizt, wobei die Temperatur 1 h auf 1500°C gehalten wurde.

45 Beispiel 2: Herstellung eines Sensorarrays aus PZT

Das herzustellende Sensorarray sollte ein regelmäßig angeordnetes Feld von Säulen mit einer Größe von jeweils 50 140 µm Breite und 500 µm Höhe darstellen. Demzufolge wird eine Wachsform in Gestalt eines Napfes eingesetzt, bei dem im Boden entsprechend dimensionierte Vertiefungen ausgeformt sind.

Zur Herstellung des PZT-Schlickers werden 30 g einer 55 vorbereiteten 10 Gew.-% PVA mit 11,7 g entionisiertem Wasser und 1,2 g des Dispergierungsmittels Dolapix PC33 der Fa. Zschimmer & Schwarz, Lahnstein, gemischt. Da für das verwendete Keramikpulver eine hohe PVA-Menge erforderlich ist, erfolgt das Zusetzen der Binderlösung vor dem Einrühren des Pulvers. In die Mischung läßt man 100 g 60 PZT-Pulver (PZT D von Megacera, Inc.) bei 350 Umdrehungen langsam einrühren. Zum Aufbrechen der Pulveragglomerate wird die Rührergeschwindigkeit dann für 3 min auf 2000 Umdrehungen erhöht. Der komplette Schlicker wird 65 abschließend über Nacht durch Rühren bei 500 Umdrehungen homogenisiert. Vor der Abformung wird der Schlicker bei 25 hPa entgast. Vom Schlicker werden 2 g in die Wachsform gefüllt. Dazu wird eine Vakuum-Imprägnieraus-

rüstung der Fa. Wirtz-Buehler, Düsseldorf eingesetzt, die ein Füllen der Form in einer evakuierten Kammer erlaubt. Anschließend wird 30 min. bei 4000 Umdrehungen zentrifugiert.

Das Entformen des getrockneten Grünkörpers erfolgt bei maximal 130°C. Kapillarkräfte führen dazu, daß zwischen den Säulen noch ausreichend Wachs zurückbleibt, das die Säulen nach dem Erstarren abstützt. Das entformte Sensorarray ist daher relativ unempfindlich und läßt sich gut handhaben.

Der Fuß wird auf ca. 0,5 mm abgeschliffen, um den Bearbeitungsaufwand im gesinterten Zustand zu vermindern.

Das Sintern des Sensorarrays erfolgt im Pulverbett, um Verluste durch Bleiverdampfung zu reduzieren. Wegen der Strukturierung ist ein vollständiges Einbetten allerdings nicht möglich; daher wird grobes PZT-Pulver oder Bleizirkonat-Pulver lediglich um den Grünkörper herum angehäuft. Um den Bleiaustrag zu reduzieren, ist außerdem nach dem Ausbrennen der organischen Anteile die Gaszufuhr zu beenden. Die Trocknungs- und Sinterbedingungen entsprechen denen in Beispiel 1 mit der Ausnahme, daß mit 90 K/h auf 1200°C aufgeheizt wird. Die Haltezeit und die Abkühlung mit Ofencharakteristik sind identisch.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mikrostrukturierten keramischen Bauteilen mit den Schritten:

- a) Herstellung eines fließfähigen Schlickers aus einem Keramikpulver,
- b) Herstellung einer Wachsform, in der eine Negativform des mikrostrukturierten Bauteils ausgeformt ist,
- c) Einfüllen des Schlickers in die Wachsform,
- d) Zentrifugieren der Wachsform mit dem Schlicker,
- e) Trocknen des Schlickers in der Wachsform zu einem Grünkörper, wobei die Wachsform durch Schmelzen entfernt wird,
- f) Sintern des Grünkörpers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Wachsform eingesetzt ist, die die Form eines Napfes mit einem Boden und mit Seitenwänden aufweist, in dessen Boden die Mikrostrukturen ausgeformt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Trocknen des Schlickers nach Schritt e) und das Sintern des Grünkörpers nach Schritt f) mit Hilfe eines Aufheizprogramms durchgeführt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der Grünkörper mechanisch bearbeitet wird, bevor er gesintert wird.

55

60

65